

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
17 mars 2005 (17.03.2005)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2005/024086 A1

(51) Classification internationale des brevets⁷ :
C23C 14/06, 14/22, C03C 17/34

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2004/002242

(22) Date de dépôt international :
2 septembre 2004 (02.09.2004)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
0310472 4 septembre 2003 (04.09.2003) FR
0311238 25 septembre 2003 (25.09.2003) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) :
ESSILOR INTERNATIONAL [FR/FR]; Compagnie
Générale d'Optique, 147, rue de Paris, F-94220 Charenton
le Pont (FR).

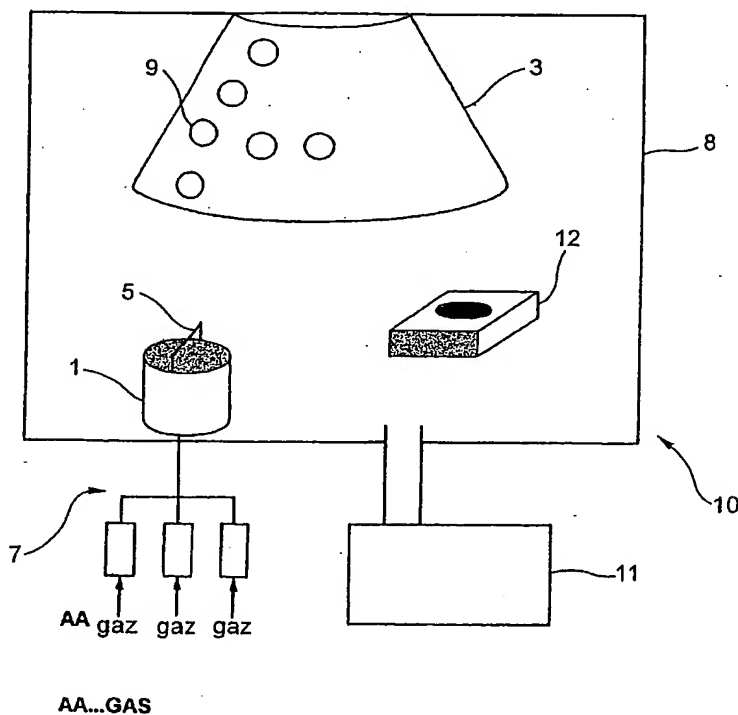
(72) Inventeurs; et
(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : SCHERER,
Karin [FR/FR]; 37bis, avenue Miss Cavell, Bat. C,
F-94100 St Maur des Fosses (FR). LACAN, Pascale
[FR/FR]; 102, rue de la Folie Méricourt, F-75011 Paris
(FR). BOSMANS, Richard [FR/FR]; 9, allée de la Petite
Plaine, F-94880 Noisieu (FR).

(74) Mandataire : SANTARELLI; 14, avenue de la Grande-
Armée, BP 237, F-75822 Paris Cedex 17 (FR).

[Suite sur la page suivante]

(54) Title: METHOD FOR DEPOSITING AN AMORPHOUS LAYER PRIMARILY CONTAINING FLUORINE AND CARBON, AND DEVICE SUITED FOR CARRYING OUT THIS METHOD

(54) Titre : PROCÉDE DE DEPOT D'UNE COUCHE AMORPHE CONTENANT MAJORITAIREMENT DU FLUOR ET DU CARBONE ET DISPOSITIF CONVENANT A SA MISE EN ŒUVRE



(57) Abstract: The invention relates to a method for depositing, under vacuum, an amorphous layer primarily containing fluorine and carbon onto a substrate (9), characterized in that it comprises a step for depositing this layer by means of an ion gun (1) for ejecting ions in the form of a beam of accelerated ions that is created from at least one compound containing fluorine and carbon in a gaseous form or saturated vapor supplied to the ion canon. A method of this type makes it possible, in particular, to improve the adherence of an outer layer having a low index of refraction to the underlying layer of an anti-reflective stack. The invention also relates to a device suited for carrying out said method.

(57) Abrégé : L'invention a pour objet un procédé de dépôt sous vide d'une couche amorphe contenant majoritairement du fluor et du carbone sur un substrat (9), caractérisé en ce qu'il comporte l'étape de dépôt de cette couche au moyen d'un canon à ions (1) propre à éjecter des ions

[Suite sur la page suivante]

WO 2005/024086 A1

IAP20 Rec'd PCT/PTO 09 FEB 2006
Procédé de dépôt d'une couche amorphe contenant majoritairement du fluor
et du carbone et dispositif convenant à sa mise en œuvre

5 La présente invention a pour objet un procédé de dépôt sous vide d'une couche amorphe contenant majoritairement du fluor et du carbone, en particulier fluorocarbonée, sur un substrat.

Certains matériaux fluorocarbonés, lorsqu'ils sont utilisés en couches minces sont transparents dans le visible et possèdent un bas indice de réfraction,
10 par exemple le polytétrafluoroéthylène ($n=1.35$ à 630 nm).

Leur utilisation comme couche bas indice dans un traitement anti-reflet est donc particulièrement appropriée car ils permettent un bas niveau de réflexion et une parfaite transparence dans toute la gamme spectrale du visible. Notamment dans le domaine des antireflets sur verres ophtalmiques, il est intéressant de
15 disposer d'un matériau à indice de réfraction inférieur à celui de la silice ($n \sim 1.47$ à 630 nm), matériau aujourd'hui couramment utilisé, car cela permet d'optimiser l'efficacité des antireflets tout en conservant un nombre de couches restreint.

Cependant, les matériaux fluorocarbonés présentent souvent une mauvaise adhérence sur la plupart des matériaux. Cela est par exemple le cas
20 lorsque l'on dépose par évaporation sous vide un composé fluorocarboné, tel que du Téflon® amorphe. Cette mauvaise adhérence est un frein à leur développement, surtout dans le cas d'articles courants dont l'utilisation est intensive comme les lentilles ophtalmiques, qu'il convient de nettoyer fréquemment.

Un autre procédé utilisé dans l'industrie est le dépôt chimique en phase
25 vapeur assistée par plasma (PECVD: Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition) qui est décrit, par exemple, dans la demande de brevet internationale WO 98/33077. La méthode est basée sur l'utilisation de plasmas pour dissocier des gaz précurseurs et ainsi créer des radicaux résultants libres, aptes à se réassocier pour former un matériau homogène adhérent à la surface des objets introduits dans
30 la chambre de réaction. Cette technique est satisfaisante mais nécessite l'utilisation d'un équipement onéreux.

En outre, la transparence des couches fluorocarbonées obtenues par PECVD est décevante car lesdites couches sont généralement de couleur jaunâtre.

C'est pourquoi une nouvelle stratégie de dépôt est ici proposée, qui consiste à utiliser un canon à ions permettant d'éjecter des ions fluorocarbonés ou hydrofluorocarbonés sous la forme d'un faisceau d'ions accélérés, lequel va bombarder le substrat tout en apportant les électrons nécessaires à la constitution
5 de composés contenant du fluor et du carbone électriquement neutres.

Ce procédé permet d'assurer d'une manière simple et efficace l'adhérence d'une couche fluorocarbonée amorphe à bas indice de réfraction sur un substrat optique ou une couche sous-jacente, de sorte à constituer une couche ou un empilement anti-reflets propre à être utilisé pour la production de lentilles
10 ophtalmiques ayant une très bonne résistance aux chocs et aux rayures, une parfaite transparence et un indice de réfraction très bas.

De plus, ce procédé peut être facilement mis en oeuvre dans une machine d'évaporation classique, ce qui permet l'évaporation des premières couches, suivi directement du dépôt de la couche fluorocarbonée amorphe.

15 L'invention, dans son ensemble, a ainsi pour objet un procédé de dépôt sous vide d'une couche amorphe contenant majoritairement du fluor et du carbone sur un substrat, caractérisé en ce qu'il comporte l'étape de dépôt de cette couche au moyen d'un canon à ions propre à éjecter des ions sous forme d'un faisceau d'ions accélérés créé à partir d'au moins un composé contenant du fluor et du
20 carbone sous forme gazeuse ou de vapeur saturante alimentant le canon à ions.

Suivant des dispositions préférées :

- le canon à ions est alimenté par au moins un composé contenant du fluor et du carbone, en mélange avec de l'oxygène, ou au moins un gaz rare ; et/ou
- le canon à ions est alimenté par au moins un composé fluorocarboné
25 aliphatique ou cyclique, au moins un hydrocarbure fluoré aliphatique ou cyclique, ou un mélange de ceux-ci.

La couche fluorocarbonée pouvant être obtenue selon l'invention consiste en un agrégat de composés essentiellement constitués d'atomes de fluor et de carbone. Elle est destinée à recouvrir la surface du substrat ou une couche
30 sous-jacente de manière continue suivant une épaisseur qui varie typiquement entre 1 et 500 nm. Elle possède notamment un bas indice de réfraction et une faible constante diélectrique.

Une telle couche fluorocarbonée est amorphe dans la mesure où les molécules fluorocarbonées qui la composent ne forment généralement pas de polymère ou de structure cristalline de grande dimension.

Pour améliorer l'efficacité du procédé, on utilisera plus préférentiellement
5 le perfluorocyclobutane ($c\text{-C}_4\text{F}_8$) ou bien un mélange de ce composé avec au moins un autre composé fluorocarboné, notamment du tétrafluorométhane (CF_4) ou de l'hexafluorométhane (C_2F_6), ou au moins un gaz rare.

Le gaz rare est de préférence de l'argon ou du xénon.

Les ions positifs créés à partir d'un gaz fluorocarboné sont
10 majoritairement CF_3^+ , CF_2^+ , CF^+ , C^+ et F^+ dans des proportions qui dépendent en premier lieu du gaz fluorocarboné utilisé, mais également de la présence d'un gaz additif.

Il est d'ailleurs possible selon le procédé de l'invention, d'obtenir une vitesse de dépôt plus élevée par une augmentation de la tension d'anode, ce qui a
15 pour effet de faciliter la dissociation du gaz fluorocarboné et d'augmenter l'énergie des ions.

Le canon à ions qui est généralement utilisé est un canon à ions du genre présentant une anode annulaire, un filament qui sert de cathode et s'étend diamétralement au-dessus de l'anode annulaire et un aimant disposé en dessous
20 de l'anode annulaire, qui peut être ou non permanent. Le distributeur de gaz, qui alimente le canon en gaz, est disposé, de préférence, entre l'anode et l'aimant.

Ainsi, des électrons sont émis par la cathode, lesquels parcourent une trajectoire définie par les lignes du champ magnétique. Ces derniers sont accélérés vers une zone dite de décharge à proximité de l'anode où ils subissent des
25 collisions avec les molécules des composés contenant du fluor et du carbone. Ces collisions produisent l'ionisation et la dissociation des composés contenant du fluor et du carbone. Les ions et électrons forment un gaz conducteur, ou plasma.

Dans un tel contexte, les ions formés sont accélérés dans toutes les directions de l'espace. Ils vont traverser l'axe du canon à plusieurs reprises avant
30 de s'échapper de la zone de décharge en un faisceau d'ions divergent.

Finalement, la charge positive des ions est neutralisée par une partie des électrons issus de la cathode, si bien que, lorsque ces derniers parviennent sur le substrat, le courant électrique du faisceau est quasi nul.

Le mode de dépôt prévu par l'invention permet l'utilisation de différents substrats, lesquels peuvent être en matière minérale ou de façon plus avantageuse, en matière plastique.

Il peut s'agir en particulier d'une résine telle que le CR-39®, commercialisée par PPG Industries, qui peut être dans certains cas recouverte d'un vernis anti-abrasion et commercialisée alors sous le nom d'ORMA SUPRA®.

Le procédé peut être utilisé pour le dépôt d'une unique couche amorphe contenant majoritairement du fluor et du carbone, cependant l'invention prévoit de réaliser des empilements de couches d'indices de réfraction variables, comprenant une couche contenant majoritairement du fluor et du carbone déposée selon le procédé de l'invention, en vue de fabriquer, entre autres, des lentilles ophtalmiques traitées antireflet.

Lors d'une utilisation du procédé de la présente invention dans le cadre d'un empilement anti-reflets, la couche contenant majoritairement du fluor et du carbone est généralement utilisée pour former la couche extérieure bas indice.

L'invention peut ainsi consister à fabriquer un empilement anti-reflets par des étapes successives de dépôt physique en phase gazeuse sous vide (PVD) de trois couches ayant respectivement, depuis l'intérieur de l'empilement vers l'extérieur, un haut indice de réfraction / un bas indice de réfraction / un haut indice de réfraction, l'empilement de ces couches correspondant préférentiellement à un empilement de type $\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2$, où ZrO_2 et SiO_2 désignent les matériaux dont sont constitués ces couches; puis à déposer la couche extérieure amorphe contenant majoritairement du fluor et du carbone au moyen du canon à ions..

Traditionnellement, les empilements antireflets sur lentilles ophtalmiques comportent une dernière couche anti-salissure. Le dépôt d'une telle couche n'est pas nécessaire dans le cadre de l'invention, puisque la couche amorphe contenant majoritairement du fluor et du carbone selon l'invention présente déjà cette propriété anti-salissure.

De préférence, chaque étape de dépôt physique en phase gazeuse sous vide évoquée ci-dessus, comprend l'évaporation du matériau à déposer par canon à électrons.

En pratique, chaque étape de dépôt physique en phase gazeuse est effectuée à une pression inférieure ou égale à 10^{-2} Pa.

L'invention porte également sur l'utilisation du procédé tel que défini ci-dessus pour améliorer l'adhérence d'une couche extérieure à base indice de réfraction sur la couche sous-jacente d'un empilement anti-reflets.

L'invention a enfin pour objet un dispositif permettant la mise en œuvre
5 du procédé selon l'invention, caractérisé en ce qu'il comporte :

- un canon à ions ;
- des moyens d'alimentation du canon à ions en composé contenant du fluor et du carbone sous forme gaz ou vapeur ; et
- un porte-substrat au-dessus du canon à ions.

10 Le canon à ions est de préférence du genre défini supra.

Il est prévu, en outre que le canon à ions et le porte-substrat soient logés dans une chambre et qu'un système de pompage pour faire le vide dans ladite chambre, fasse partie du dispositif.

En complément du dispositif, peuvent venir s'ajouter, un piège à froid
15 propre à augmenter la vitesse de pompage de l'eau et un canon à électrons pour l'évaporation par bombardement électronique des matériaux à déposer.

Les caractéristiques et avantages de l'invention ressortiront par ailleurs de la description qui va suivre et qui fait référence aux dessins schématiques annexés, sur lesquels :

- 20 - la figure 1 est une représentation schématique d'un dispositif de mise en œuvre du procédé suivant l'invention
- la figure 2 est une représentation schématique en coupe d'un canon à ions pouvant être utilisé pour le procédé selon l'invention; et
- la figure 3 représente un empilement anti-reflets, obtenu selon un mode
25 de réalisation préféré de l'invention.

Dans la forme de réalisation représentée, le dispositif 10 de mise en œuvre du procédé de dépôt sur un substrat 9, se présente sous la forme d'une chambre 8, où on peut faire le vide, et à l'intérieur de laquelle sont disposés un canon à ions 1 du type Mark II (commercialisé par Commonwealth Scientific),
30 comprenant un aimant fixe 6, et dans l'axe du canon un porte substrat 3, situé dans la direction de sortie des ions 14.

Le substrat 9 est porté par un porte-substrat 3 qui, en pratique, fait partie d'un carrousel classique.

Le gaz alimentant le canon à ions en composés contenant du fluor et du carbone est libéré par dessous l'anode annulaire 4 à la faveur d'un distributeur de gaz 2 constitué d'une plaque percée d'orifices. La quantité de gaz est régulée en amont par un moyen d'alimentation 7, relié à un ou plusieurs débitmètres massiques du type MKS.

Des électrons sont émis par une cathode 5 et suivent approximativement des lignes du champ magnétique 13 visibles sur la figure 2. Ils sont accélérés vers la zone de décharge à proximité de l'anode 4, et subissent des collisions avec les atomes ou molécules. Une partie de ces collisions produit des ions. Le mélange d'électrons et d'ions dans la région de décharge forme un gaz conducteur, où plasma. Les ions formés sont accélérés comme indiqué sur la figure 2, et peuvent traverser l'axe du canon à ions plusieurs fois, avant de quitter la source. A la sortie ils forment un faisceau divergent.

Ensuite, la charge d'espace positive de ces ions est neutralisée par une partie des électrons de la cathode 5.

Un système de pompage 11 est prévu pour faire le vide à l'intérieur de la chambre 8 de dépôt, et un piège à froid (piège Meissner), qui n'est pas représenté ici dans un souci de simplification, est disposé à l'intérieur de l'enceinte pour augmenter la vitesse de pompage de l'eau. Il est ainsi possible d'obtenir en quelques minutes, la pression de l'ordre de 10^{-2} Pa nécessaire pour le dépôt.

Un canon à électrons 12 du type Leybold ESV6 avec un creuset tournant à quatre cavités est par ailleurs prévu pour l'évaporation par bombardement électronique des matériaux à déposer.

Il convient encore de relever que la cathode 5 se présente sous la forme d'un filament s'étendant diamétralement au-dessus de l'anode annulaire 4.

Un exemple d'un empilement pouvant être obtenu par le procédé suivant l'invention est illustré à la figure 3.

Selon le mode de réalisation illustré sur cette figure, un substrat organique 19 revêtu d'un vernis anti-abrasion 20 disponible dans le commerce sous la dénomination ORMA-SUPRA® est revêtu d'un empilement antireflet comprenant une alternance de couches minces à haut et bas indice de réfraction 21 (a-d).

Selon le mode de réalisation préféré illustré à la figure 2, la première couche 21a est en matériau à haut indice de réfraction, c'est à dire supérieur à 1,6.

Ce matériau est ici composé d'oxyde de zirconium (ZrO_2), qui est déposé sur une épaisseur physique comprise typiquement entre 35 et 75 nm.

La seconde couche 21b déposée sur la première couche 21a est ici composée de silice (SiO_2), c'est à dire un matériau à bas indice de réfraction, et
5 d'épaisseur typiquement comprise entre 20 et 40 nm.

La troisième couche 21c déposée ici est identique à la première couche 21a (couche de ZrO_2), sauf pour ce qui concerne l'épaisseur, qui est comprise entre 120 et 190 nm.

Ces trois couches ont été déposées successivement au moyen d'une
10 technique de dépôt physique en phase gazeuse sous-vide (PVD), définie précédemment, grâce au canon à électrons 12.

Notons que d'autres matériaux adaptés et bien connus de l'homme du métier pourraient être utilisés dans la première partie de cet empilement sans en modifier fondamentalement les performances.

15 Selon le mode de réalisation préféré, une couche fluorocarbonée amorphe 21d forme une couche extérieure à bas indice de réfraction de l'empilement. Elle est déposée à l'aide d'un canon à ions selon le dispositif de la figure 1. Son épaisseur est comprise entre 70 et 110 nm.

Le dépôt est opéré directement sur la troisième couche 21c à haut indice
20 de réfraction, en plaçant l'échantillon directement au dessus du canon à ions, de préférence de sorte à ce que l'angle formé entre l'axe de l'empilement et celui du canon à ions n'excède pas 30° . Bien entendu, une rotation du carrousel est aussi possible.

Le dépôt s'effectue à l'aide d'une quantité de $\text{C-C}_4\text{F}_8$ sous forme gazeuse
25 de 2 sccm (cm^3/min en conditions normales), permettant de projeter des ions fluorocarbonés.

La tension d'anode étant fixée à environ 100 V, on obtient un courant d'anode compris entre 0.8 et 1 A, ce qui permet une vitesse de dépôt de l'ordre de 3 Angström/s, pour une distance canon-substrat d'environ 30 cm.

30 Notons qu'il est possible d'optimiser le rendement du dépôt, en introduisant un gaz rare en mélange tel que le xénon, ou bien simplement en augmentant la tension d'anode. Ces manipulations ont pour effet de fractionner davantage les ions qui sont émis par le canon 1.

La couche amorphe déposée a d'abord été inspectée à l'œil nu : elle est transparente.

On a également constaté un indice de réfraction très bas, de l'ordre de 1,39 à 600 nm pour ce genre de couche.

5 De plus, on a obtenu un angle de contact pour l'eau supérieur à 90°.

Aucune trace d'abrasion n'a été constatée lors des tests de frottement avec un tissu souple, dans des conditions habituelles de nettoyage de lentilles ophtalmiques.

10 L'adhésion à la couche sous-jacente est tout à fait satisfaisante et en tout cas meilleure que l'adhésion d'une couche fluorocarbonée obtenue par évaporation sous vide.

Il est donc avéré que le procédé de l'invention permet d'obtenir des empilements anti-reflets ayant des couches minces très denses et présentant des caractéristiques très satisfaisantes du point de vue de l'adhérence et de la
15 résistance aux rayures.

Les empilements obtenus conviennent donc parfaitement pour une utilisation sur des lentilles ophtalmiques.

Bien entendu, la présente invention ne se limite pas à la forme de réalisation décrite et représentée, mais englobe toute variante d'exécution.

REVENDEICATIONS

1. Procédé de dépôt sous vide d'une couche amorphe contenant majoritairement du fluor et du carbone sur un substrat, caractérisé en ce qu'il
5 comporte l'étape de dépôt de cette couche au moyen d'un canon à ions propre à éjecter des ions sous forme d'un faisceau d'ions accélérés créé à partir d'au moins un composé contenant du fluor et du carbone sous forme gazeuse ou de vapeur saturante alimentant le canon à ions.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la couche
10 contenant majoritairement du fluor et du carbone est la couche extérieure bas indice d'un empilement anti-reflets déposé sur le substrat.

3. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 et 2, caractérisé en ce que le canon à ions est alimenté par au moins un composé contenant du fluor et du carbone, en mélange avec de l'oxygène, ou au moins un
15 gaz rare.

4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que le canon à ions est alimenté par au moins un composé fluorocarboné aliphatique ou cyclique, au moins un hydrocarbure fluoré aliphatique ou cyclique, ou un mélange de ceux-ci.

20 5. Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que le canon à ions est alimenté par du perfluorocyclobutane ($c\text{-C}_4\text{F}_8$) ou un mélange de ce composé avec au moins un autre composé fluorocarboné, notamment du tétrafluorométhane (CF_4) ou de l'hexafluorométhane (C_2F_6), ou au moins un gaz rare.

25 6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que le substrat est un substrat en matière plastique.

7. Procédé selon la revendication 2 et l'une quelconque des revendications 3 à 6, caractérisé en ce qu'il consiste à fabriquer un empilement anti-reflets par les étapes successives

30 - de dépôt physique en phase gazeuse (PVD) sous vide de trois couches ayant respectivement, depuis l'intérieur vers l'extérieur, un haut indice de réfraction/ un bas indice de réfraction / un haut indice de réfraction, de préférence du type $\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2$;

- dépôt de la couche extérieure amorphe contenant majoritairement du fluor et du carbone à l'aide du canon à ions..

8. Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce que chaque étape de dépôt physique en phase gazeuse sous vide comprend l'évaporation du
5 matériau à déposer par bombardement électronique.

9. Procédé selon la revendication 7 ou 8, caractérisé en ce que chaque étape de dépôt est effectuée à une pression inférieure ou égale à 10^{-2} Pa.

10. Utilisation du procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9 pour améliorer l'adhérence d'une couche extérieure à bas indice de réfraction sur
10 la couche sous-jacente d'un empilement anti-reflets.

11. Dispositif convenant à la mise en œuvre du procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9 et comportant :

- un canon à ions (1) ;
- des moyens d'alimentation (7) du canon à ions en composé contenant
15 du fluor et du carbone ; et
- un porte-substrat (3) au-dessus du canon à ions.

12. Dispositif selon la revendication 11, caractérisé en ce que le canon à ions comporte une anode annulaire (4), un filament servant de cathode (5) et s'étendant diamétralement au-dessus de l'anode annulaire et un aimant (6) disposé
20 en dessous de l'anode annulaire.

13. Dispositif selon la revendication 12, caractérisé en ce que le canon à ions (1) comporte un distributeur de gaz (2) entre l'anode annulaire et l'aimant.

14. Dispositif selon la revendication 12 ou 13, caractérisé en ce qu'il comporte une chambre (8) à la faveur de laquelle sont logés le canon à ions (1) et
25 le porte-substrat (3), et un système de pompage (11) pour faire le vide dans la chambre.

15. Dispositif selon la revendication 14, caractérisé en ce qu'il comporte un piège à froid propre à augmenter la vitesse de pompage de l'eau.

16. Dispositif selon l'une quelconque des revendications 11 à 15,
30 caractérisé en ce qu'il comporte un canon à électrons (12) pour l'évaporation par bombardement électronique des matériaux à déposer.

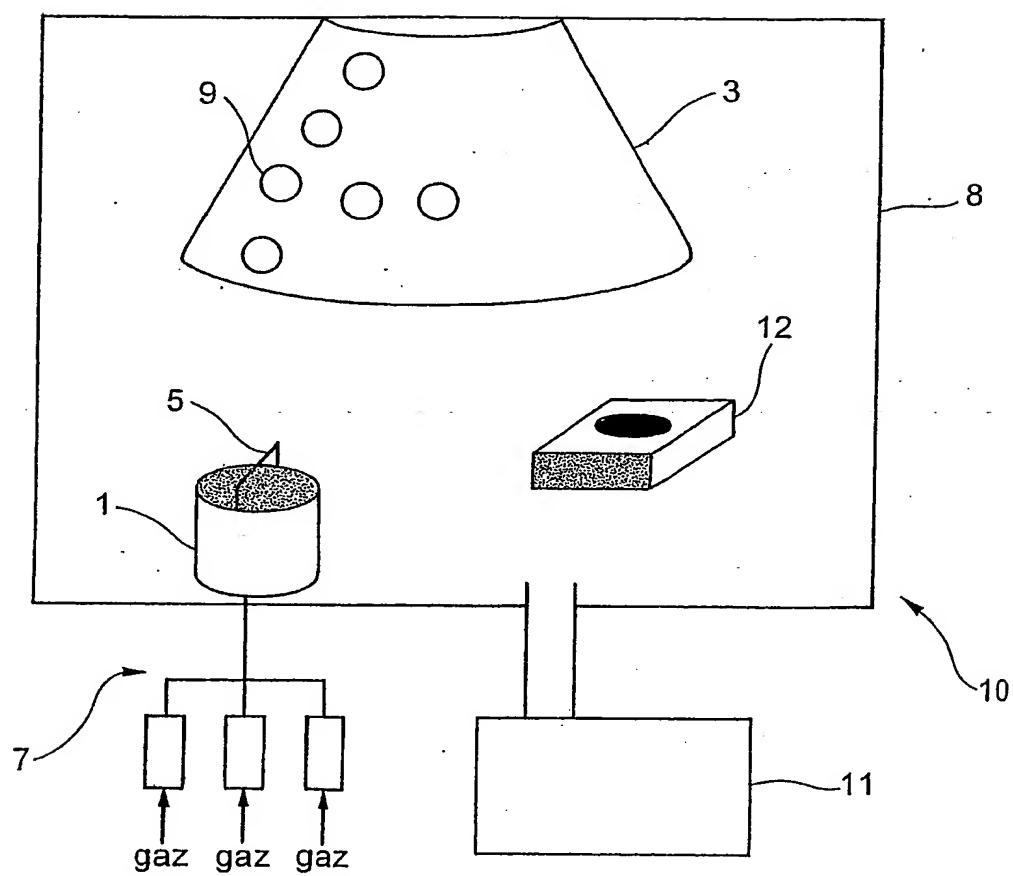


Fig.1

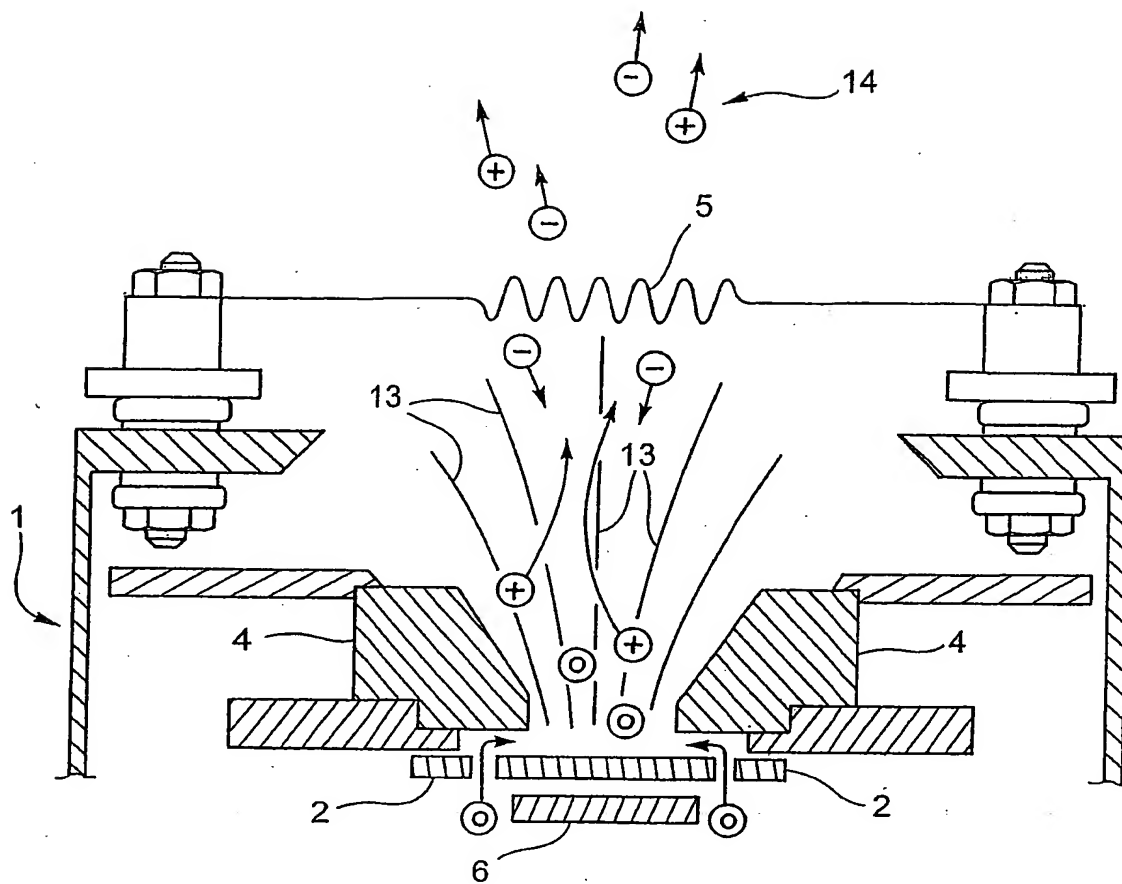


Fig.2

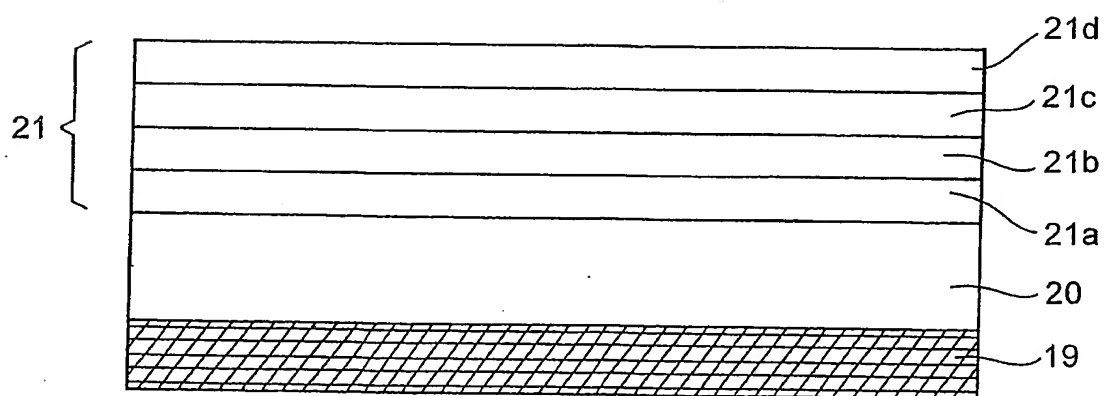


Fig.3